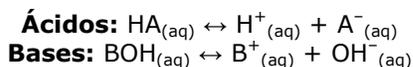


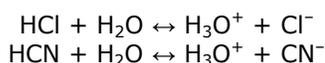


Equilíbrio Iônico

Nesta etapa do estudo de equilíbrio, abordaremos as soluções aquosas de ácidos e bases que também são encontradas na situação de equilíbrio, podendo ser representado simplificadamente através da seguinte maneira:



Vamos considerar os equilíbrios em soluções aquosas do HCl e HCN, formam íons representados pelo lado direito das expressões abaixo. Esse fenômeno é chamado de ionização.



Após certo tempo, ocorre um equilíbrio entre as moléculas dos íons de cada ácido, conhecido como equilíbrio iônico, de tal modo que as concentrações de matéria dos ácidos não mais se alteram.

As expressões da constante de equilíbrio correspondem às suas constantes de ionização, que, nos ácidos, são representadas por K_A e K_B quando forem bases.

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} \quad K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

Em equilíbrios aquosos, a água ($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$) apresenta concentração em mol/L constante e, por esse motivo, ela não faz parte da constante de ionização.

Observando as expressões acima, podemos perceber que quanto maior a concentração em mol/L de íons, maior será o valor de K_A , e mais forte será o ácido. Experimentalmente, temos para os dois ácidos os seguintes valores para as respectivas constantes:

$$\text{HCl} = 1,0 \cdot 10^7$$

$$\text{HCN} = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

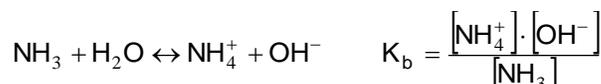
Comparando os valores das constantes de ionização ou de dissolução ácida de ambos os ácidos, podemos concluir que o ácido cianídrico, é mais fraco, comparado ao ácido clorídrico, por apresenta a menor constante de ionização.

Sendo assim, o ácido clorídrico tem uma tendência maior de liberar íons H^+ em solução com relação ao ácido cianídrico. Em outras palavras, o ácido clorídrico é mais forte (muito ionizável) que o HCN.

Resumidamente temos:

Valor de K_A	Ácido	Base conjugada
ALTO	FORTE	FRACA
BAIXO	FRACO	FORTE

Assim como existe a constante dos ácidos, também existe a constante de ionização das bases, conhecida como constante de basicidade, simbolizada por K_b , ilustrada pelo exemplo abaixo:



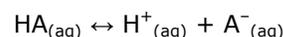
Quando o ácido apresenta mais de 1 hidrogênio ionizável, podemos escrever cada constante de acidez para cada etapa de ionização, como é mostrado abaixo, para um ácido com dois hidrogênios ionizáveis.

Equilíbrio iônico	Expressão da constante	Valor da constante
$\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]}$	$\sim 10^3$
$\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$	$1,2 \times 10^{-2}$

Se o ácido tiver mais de dois, o processo é idêntico até ao último hidrogênio ionizável. Porém o valor da constante sempre é maior para o primeiro hidrogênio ionizável.

Lei de diluição de Ostwald

Este químico russo-germânico deduziu pela primeira vez uma expressão matemática relacionando a concentração molar e o grau de ionização (x) de uma solução ácida ou básica. Considere a ionização de um monoácido HA.



	[HÁ]	[H ⁺ _(aq)]	[A ⁻ _(aq)]
Início	n	0	0
Reagiu	-nx	nx	nx
Equilíbrio	n-nx	nx	nx

Substituindo os valores das concentrações na expressão da constante de equilíbrio, temos:



$$K_A = \frac{\frac{nx}{V} \cdot \frac{nx}{V}}{\frac{n(1-x)}{V}} = \frac{x \cdot \frac{nx}{V}}{1-x} = \frac{x^2 C}{1-x}$$

Esta lei prever o que acontece com a substância quando a diluimos. O acréscimo de solvente numa solução, ou seja, uma diluição provoca um aumento do grau de ionização.

Quando temos ácidos e bases fracos (ionização menor que 5%), os denominadores dos monoácidos e das monobases são considerados aproximadamente iguais a 1, e a expressão do ácido e da base são:

$$K_A = x^2 C \quad K_B = x^2 C$$

$$[H^+] = xC \quad [OH^-] = xC$$

EXEMPLO 01 O ácido acetilsalicílico, mais conhecido como aspirina, é um ácido orgânico fraco, cuja fórmula será representada por HAsp. Uma solução aquosa é preparada dissolvendo-se 0,1 mol de HAsp por litro. A concentração de H^+ nessa solução é 0,004 M. Calcule o K_A da aspirina.

RESOLUÇÃO: Sabemos que $[H^+] = 0,004$ M e $C_{HAsp} = 0,1$ M.

$$[H^+] = x \cdot C \rightarrow x = [H^+] / C \rightarrow x = 0,004 / 0,1 \rightarrow x = 0,04$$

$$K_A = x^2 \cdot C \rightarrow K_A = (0,04)^2 \cdot 0,1 \rightarrow K_A = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

Equilíbrio iônico da água

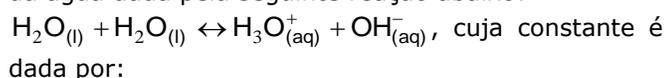
Antes de começarmos abordar este assunto, mostraremos o motivo pelo qual a concentração da água não entra nos valores das constantes.

Considere 1 L de água pura. A massa de água nele presente é 1 kg. Sabendo que a massa molecular da água é de 18 g/mol, podemos então calcular a concentração que é dada por:

$$[Água] = \frac{m}{MM \times V} = \frac{1000}{18 \times 1} = 55,56 \text{ mol/L}$$

Como geralmente a água reage com substâncias de concentração muito menor que a sua, então, consideramos a sua variação de concentração sendo constante. Logo, a concentração do solvente é praticamente constante ao longo de todo processo.

Na água líquida ocorre o processo de auto-ionização da água dada pela seguinte reação abaixo:



$$K_C = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \rightarrow K_C \cdot [H_2O] = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

$$K_W = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

Essa nova constante K_W , recebe o nome de produto iônico da água. Na equação da constante da água, vemos que a proporção de hidrônios e hidroxônio são de 1:1, sendo assim $K_W = [H_3O^+]^2$ e $[H_3O^+] = [OH^-]$. A partir desta relação podemos chegar a seguinte conclusão:

Meio	Condição
Neutro	$[H_3O^+] = [OH^-]$
Ácido	$[H_3O^+] > [OH^-]$
Base	$[H_3O^+] < [OH^-]$

A tabela abaixo mostra a variação da constante de equilíbrio da água para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	K_W
10	$0,29 \cdot 10^{-14}$
20	$0,68 \cdot 10^{-14}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$
30	$1,47 \cdot 10^{-14}$
40	$2,92 \cdot 10^{-14}$

A partir de agora, sempre nos referiremos ao valor de constante de equilíbrio da água para a temperatura de 25°C.

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$[OH^-] \uparrow \Rightarrow [H^+] \downarrow \Rightarrow K_W \text{ constante} = 10^{-14}$$

Escalas de pH e pOH

Essa escala é uma maneira mais prática de indicar a acidez ou basicidade de um meio aquoso, através do uso de logaritmos, surgindo assim dois novos conceitos, como é mostrado abaixo.

$$\text{Potencial hidrogeniônico: } pH = -\log[H^+]$$

$$\text{Potencial hidroxiliônico: } pOH = -\log[OH^-]$$

Assim sendo, temos:

Meio neutro	Meio ácido	Meio básico
$[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$	$[H^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$	$[H^+] < 10^{-7} \text{ mol/L}$
$[OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$	$[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol/L}$	$[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol/L}$



pH = 7	pH < 7	pH > 7
pOH = 7	pOH > 7	pOH < 7
$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ $pH + pOH = 14$		

A tabela abaixo mostra alguns valores de pH para as substâncias presentes no nosso cotidiano

Produto	pH	Produto	pH
Ácido de bateria	1,0	Saliva humana	6,3 – 6,9
Suco gástrico	1,6 – 1,8	Leite de vaca	6,6 – 6,9
Suco de limão	2,2 – 2,4	Sangue humano	7,3 – 7,5
Suco de laranja	2,6 – 4,4	Lágrima	7,4
Vinagre	3,0	Clara de ovo	8,0
Vinho	3,5	Água do mar	8,0
Água com gás	4,0	Sabonete	10
Tomate	4,3	Leite de magnésia	10,5
Cerveja	4,0 – 5,0	Água de lavanderia	11
Queijo	4,8 – 6,4	Limpador com amônia	12
Café	5,0	Limpa-forno	13 – 14

EXEMPLO: Um suco de limão apresenta $[H^+] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Qual o seu pH? (Considere $\log 5 = 0,7$)

RESOLUÇÃO: Aplicando a definição de pH, temos:
 $pH = -\log[H^+] = -\log[5,0 \cdot 10^{-3}]$, usando a propriedade logarítmica em que $\log(a \cdot b) = \log a + \log b$, chegamos
 $pH = -[\log(5,0) + \log(10^{-3})] = -[0,7 - 3] \rightarrow pH = 2,3$

Indicadores de pH

Uma maneira muito comum, mas menos precisa, de determinar o pH de uma solução é mediante o uso de indicadores, que são substâncias que mudam de cor em função da $[H^+]$ e da $[OH^-]$, ou seja, de acordo com o pH. Existem vários indicadores ácido-base; muitos deles são naturais, por exemplo, o suco de repolho roxo que, em uma solução neutra, apresenta coloração roxa. No entanto, quando o pH muda, a sua coloração pode variar do vermelho ao amarelo-claro. Os indicadores mais comumente empregados em laboratório são sintéticos, por exemplo, a fenolftaleína que, como todos eles, quando dissolvida em água se ioniza e origina íons, estabelecendo um equilíbrio. O indicador e a sua forma ionizada apresentam cores diferentes. Genericamente, o

comportamento de um indicador pode ser representado por:

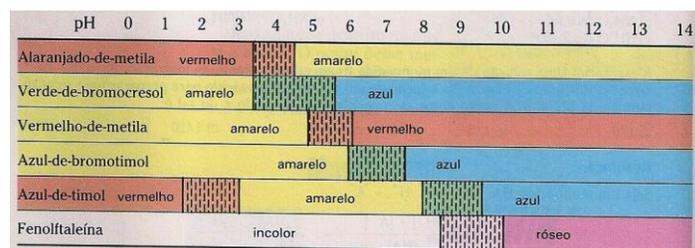


A cor da solução dependerá de qual espécie $[HInd]$ e $[Ind^-]$ estiver presente em maior concentração. Se a esse equilíbrio adicionarmos:

- 1) um ácido: o aumento da concentração de $[H^+]$ deslocará o equilíbrio para a esquerda e, como consequência, $[HInd]$ será maior que $[Ind^-]$; a solução torna-se incolor.
- 2) uma base: os íons OH^- retiram H^+ do equilíbrio, o que o deslocará para a direita e, como consequência, $[HInd]$ será menor que $[Ind^-]$; a solução torna-se vermelha.

A mudança de cor ocorre em determinados intervalos de pH, denominados faixa ou intervalo de viragem. Quando o valor do pH é inferior ao intervalo de viragem, temos uma cor; quando o valor é superior ao intervalo, temos outra cor; na faixa de viragem temos uma cor intermediária às duas.

O quadro a seguir mostra alguns indicadores com os valores numéricos das suas faixas de viragem:

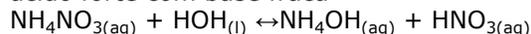


Hidrólise salina

Soluções ácidas ou básicas podem ser obtidas pela dissolução de sais em água. Nesses sistemas, os sais estão dissociados em cátions e ânions, que podem interagir com a água por meio de um processo denominado hidrólise salina, produzindo soluções com diferentes valores de pH.

A hidrólise salina é o nome do processo em que o cátion e/ou ânion proveniente(s) de um sal reage(m) com a água. Apenas cátions de base fraca e ânions de ácido fraco sofrem hidrólise.

A hidrólise de cátions produz íons H^+ e a de ânions produz íons OH^- . Abaixo temos a hidrólise salina de ácido forte com base fraca



Na hidrólise existem quatro tipos de casos:

- 1) sal de ácido fraco e base forte \rightarrow solução básica



- 2) sal de ácido forte e base fraco → solução ácida
3) sal de ácido forte e base forte → solução neutra
4) sal de ácido fraco e base fraca

$$\begin{cases} \text{se } K_A > K_B \rightarrow \text{solução ácida} \\ \text{se } K_A < K_B \rightarrow \text{solução básica} \end{cases}$$

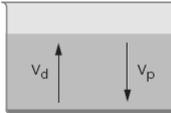
A constante de hidrólise é dada por:

$$K_H = \frac{K_W}{K_A} \quad \text{ou} \quad K_H = \frac{K_W}{K_B}$$

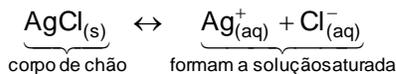
Produto de solubilidade

A solubilidade de uma substância, num determinado solvente, a uma dada temperatura, pode ser determinada pela sua constante de solubilidade (K_S) ou produto de solubilidade (PS).

Quando adicionamos determinado sólido em uma quantidade de solvente insuficiente para dissolvê-lo, forma-se uma solução saturada com corpo de chão, cuja quantidade não se altera, pois a velocidade de dissolução (v_d) é igual à velocidade de precipitação (v_p), tendo assim, um equilíbrio dinâmico.



Examinando o que acontece com o cloreto de prata (AgCl)



A constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \Rightarrow \underbrace{K[\text{AgCl}]}_{K_S \text{ ou PS}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$K_S = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Note que a parte sólida não entra no cálculo da constante e esta varia com a temperatura. Quanto maior for a constante, maior é a solubilidade da substância, sendo assim, o aumento de temperatura, favorece a solubilidade da substância.

Na tabela a seguir, estão alguns valores de constante na temperatura ambiente.

Substância	K_S
AgCl	$1,2 \times 10^{-10}$
Ag ₂ S	$1,6 \times 10^{-49}$
BaSO ₄	$1,2 \times 10^{-10}$
CaCO ₃	$1,7 \times 10^{-8}$
CaSO ₄	$2,3 \times 10^{-4}$
Fe(OH) ₃	$1,1 \times 10^{-36}$
Mg(OH) ₂	$1,5 \times 10^{-11}$
MgCO ₃	$2,6 \times 10^{-5}$

PbI ₂	$1,4 \times 10^{-8}$
PbSO ₄	$2,3 \times 10^{-8}$
PbS	$4,2 \times 10^{-28}$

Considere agora o Ca₃(PO₄)₂, no estado sólido. A solubilidade será dada por:

	Ca ₃ (PO ₄) ₂	3Ca ²⁺ _(aq)	2PO ³⁻ _{4(aq)}
Início	Quantidade inicial	-	-
Reagiu	S	3S	2S
Equilíbrio	Sobra	3S	2S

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$K_S = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108S^5$$